

УДК 621.315.592

Хрипунов Геннадий Семенович, докт. техн. наук, проф., Национальный технический университет "Харьковский политехнический институт", м. Харьков, Украина, ул. Фрунзе, 21, м. Харьков, Украина, 61002. тел. +380954260513. E-mail: khrip@ukr.net (orcid.org/0000-0002-6448-5938)

Кривошеев Сергей Юрьевич, канд. техн. наук, проф., Национальный технический университет "Харьковский политехнический институт", м. Харьков, Украина, ул. Фрунзе, 21, м. Харьков, Украина, 61002. тел. +380667109928. E-mail: serg@kpi.kharkov.ua

Новиков Виталий Александрович, молодш. науч. співробіт, Национальный технический университет "Харьковский политехнический институт", м. Харьков, Украина, ул. Фрунзе, 21, м. Харьков, Украина, 61002. тел. +380984650890. E-mail: novikof@bk.ru

Пирогов Александр Викторович, здобувач, Национальный технический университет "Харьковский политехнический институт", м. Харьков, Украина, ул. Фрунзе, 21, м. Харьков, Украина, 61002. тел. +380573407859. E-mail: pir.s@list.ru

ОТРИМАННЯ ПЛІВОК ДИОКСИДУ ОЛОВА ДЛЯ ЕНЕРГОЗБЕРІГАЮЧИХ ГАЗОВИХ ДАТЧИКІВ

Проведено оптимізацію технологічного процесу одержання газочутливих плівок диоксиду олова методом магнетронного розпилення з подальшим відпадом на повітрі. Експериментально доведено, що газочутливість плівок диоксиду олова збільшується при зростанні концентрації кисню у складі газу, що розпилює, зниженні температури підкладки і зменшенні товщини шару. Розглянуто фізичні механізми, що обумовлюють спостережувані експериментальні закономірності.

Ключові слова: газочутливість, плівки, диоксид олова, магнетронне розпилення, відпал

Хрипунов Геннадий Семенович, докт. техн. наук, проф., Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, Украина, ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, Украина, 61002. тел. +380954260513. E-mail: khrip@ukr.net (orcid.org/0000-0002-6448-5938)

Кривошеев Сергей Юрьевич, канд. техн. наук, проф., Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, Украина, ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, Украина, 61002. тел. +380667109928. E-mail: serg@kpi.kharkov.ua

Новиков Виталий Александрович, младш. науч. сотр, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, Украина, ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, Украина, 61002. тел. +380984650890. E-mail: novikof@bk.ru

Пирогов Александр Викторович, соискатель, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, Украина, ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, Украина, 61002. тел. +380573407859. E-mail: pir.s@list.ru

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ОЛОВА ДЛЯ ЭНЕРГОСБЕРИГАЮЩИХ ГАЗОВЫХ ДАТЧИКОВ

Проведено оптимізацію технологічного процесу одержання газочувствительных пленок диоксида олова методом магнетронного распыления с последующим отжигом на воздухе. Экспериментально доказано, что газочувствительность пленок диоксида олова увеличивается при увеличении концентрации кислорода в составе распыляющего газа, снижении температуры подложки и уменьшении толщины слоя. Рассмотрены физические механизмы обуславливающие наблюдаемые экспериментальные закономерности.

Ключевые слова: газочувствительность, пленки, диоксид олова, магнетронное распыление, отжиг

Khrypunov Gennadiy Senenovich, Dr. Eng. Sc., Prof., National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, Ukraine, Str. Frunze, 21, Kharkiv, Ukraine, 61002. tel. +380954260513. E-mail: khrip@ukr.net (orcid.org/0000-0002-6448-5938)

Krivosheyev Sergey Yurievich, PhD, Prof., National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, Ukraine, Str. Frunze, 21, Kharkiv, Ukraine, 61002. tel. +380667109928. E-mail: serg@kpi.kharkov.ua

Novikov Vitaliy Alexandrovich, research assistant, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, Ukraine, Str. Frunze, 21, Kharkiv, Ukraine, 61002. tel. +380984650890. E-mail: novikof@bk.ru

Pirohov Alexandr Victorovich, applicant, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, Ukraine, Str. Frunze, 21, Kharkiv, Ukraine, 61002. tel. +380573407859. E-mail: pir.s@list.ru

PREPARATION OF THE TIN DIOXIDE FILMS FOR ENERGY-SAVING GAS SENSOR

The influence of the technological process preparation of the gas sensing properties to reducing gases tin dioxide films it was studied. Technological process consists preparation of the tin oxide films by magnetron DC sputtering and subsequent annealing films in air at the temperature of 500°C during 10 hours. It has been established that the increase of oxygen concentration in the gas composition in during magnetron sputtering process and increase the substrate temperature results to monotonic decrease of the tin dioxide films gas sensing properties. This is due to decreasing in the initial electrical conductivity and increasing the degree of the electrical conductivity dependence on

the gaseous impurities concentration. For given values of the oxygen concentration in the composition sputtering gas and given values substrate temperature the reducing of the tin dioxide films thickness below the critical thickness of crystallization to results a significant increase gas sensing properties. This is due to the fact that the subsequent annealing of amorphous films provides a fine-grained structures. Apparently the size of coherent scattering regions correspond to the size of the annealed films formed during the growth of these films tiny amorphous particles. As a result, the developed grain boundary surface of the annealed films of tin dioxide dramatically increases the likelihood of sorption of gaseous impurities analyzed

Keywords: *gas sensing properties, films, tin dioxide, magnetron sputtering, annealing*

Введение

Ухудшение экологической обстановки, а также необходимость повышения безопасности производства и жилищно-коммунальных комплексов обуславливает актуальность широкого использования резистивных газовых датчиков адсорбционно-полупроводникового типа способных регистрировать наличие в воздухе различных газообразных примесей, концентрация которых не должна превышать установленных предельно допустимых значений. В качестве чувствительных элементов в таких серийно выпускаемых датчиках традиционно используют спеченные порошки диоксида олова, электропроводность которых зависит от количества примесных атомов, сорбированных из окружающей среды поверхностью кристаллитов. Поскольку газочувствительные свойства проявляются при температурах свыше $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, то применение таких датчиков связано с энергозатратами, способными ограничить сферу их применения и увеличить стоимость их использования. Тонкопленочное исполнение газовых датчиков способствует решению этих проблем путем миниатюризации этих приборов [1, 2].

С целью оптимизации режимов магнетронного распыления пленочных базовых слоев SnO_2 для резистивных газовых датчиков адсорбционно-полупроводникового типа было исследовано влияние температуры подложки при осаждении, толщины слоя и концентрации кислорода в распыляющем газе на их газочувствительные свойства.

Методика получения и исследования образцов

При получении пленок диоксида олова методом магнетронного распыления на постоянном токе [3] температура подложки (T_{sub}) варьировалась в диапазоне от $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, концентрация кислорода (C_{O_2}) в составе распыляющем газе изменялась от 20 % до 100 %. Были исследованы пленки диоксида олова толщиной (h) от 50 нм до 350 нм. Все пленки осаждались на подложках из ситалла при общем давлении в вакуумной камере 2Па, напряжении на магнетроне 200 В и токе магнетрона 50 мА. После получения пленок диоксида олова проводился их отжиг на воздухе при температуре $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, на протяжении 10 часов. Аттестация газочувствительности полученных пленок к восстанавливающим газообразным примесям в воздухе проводилась в герметичной камере путем оценивалась по изменению их электрической проводимости при испарения в ее объеме дозированных микропорций этилового спирта.

Результаты и их обсуждение

Было установлено, что все пленки оксида цинка, полученные в указанном выше интервале технологических параметров, проявляют газочувствительные свойства. Это выражалось в обратимом изменении их электрической проводимости σ при изменении концентрации этилового спирта (C) в воздухе в интервале значений от $\text{C} = 10\text{ ppm}$ до $\text{C} = 1000\text{ ppm}$. Время установления стационарной электропроводности газочувствительного слоя при его взаимодействии с газообразными примесями уменьшалось с ростом рабочей температуры слоя (T_f) и $T_f = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ не превышало 10 секунд. Время релаксации (возвращения электропроводности к исходному состоянию после прекращения воздействия газообразных примесей) также уменьшалось с ростом T_f и не превышало 60 секунд. Есть основания полагать, что в действительности время релаксации имело меньшее значение, но при проведении измерений оно лимитировалось скоростью эвакуации газообразных примесей из измерительной камеры. При повышении C свыше 5000 ppm время релаксации

пленок возрастало до нескольких минут, а при C более 10000 ppm наблюдались необратимые изменения электрических свойств исследуемых пленок диоксида олова. Анализ полученных экспериментальных данных зависимости σ от C для образцов, полученных при различных T_{sub} и C_{O_2} (рис. 1), показал, что в интервале значений C , соответствующих обратимому изменению проводимости полученных слоев SnO_2 , зависимость σ от C для всех исследованных образцов хорошо описывается соотношением:

$$\lg \sigma = \lg \sigma_0 + p \cdot \lg(k \cdot C), \quad (1)$$

где k – коэффициент с размерностью (ppm)⁻¹ ;

σ_0 – начальная проводимость чувствительного слоя, измеренная при 400°C;

p – безразмерный коэффициент.

Присутствующие в этом выражении начальная электропроводность σ_0 и параметр p являются постоянными величинами для каждого образца, которые определяются его структурными особенностями и толщиной. Величина параметра p характеризует степень чувствительности образца, поскольку p определяет степень изменения σ по отношению к σ_0 для различных C . Величины σ_0 и p являются более информативными для количественной оценки газочувствительных свойств пленок по сравнению с употребляемой в литературе газочувствительностью S , показывающей лишь относительное изменение проводимости образцов при конкретных значениях C :

$$S = (\sigma_0 / \sigma)^{-1} - 1, \quad (2)$$

где σ_0 – начальная электропроводность пленки в среде чистого воздуха;

σ – электропроводность пленки при концентрации C газообразной восстанавливающей примеси в воздухе.

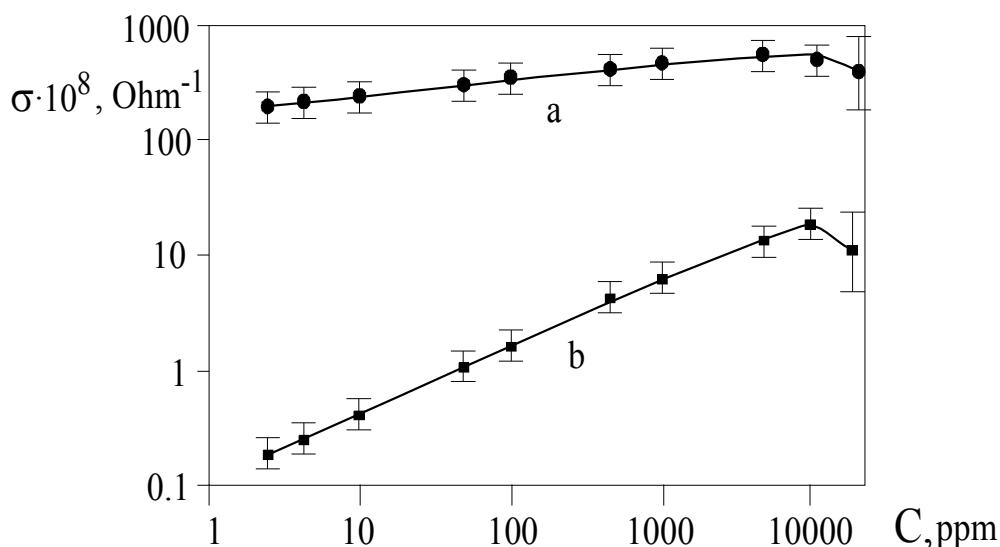


Рис. 1. Зависимость электропроводности σ пленок диоксида олова, полученных при $C_{\text{O}_2}=20\%$, $T_{\text{sub}}=350^\circ\text{C}$ (a) и $T_{\text{sub}}=150^\circ\text{C}$ (b) от концентрации этилового спирта в воздухе C

Поэтому при дальнейшем обсуждении результатов исследований необходимо воспользоваться зависимостями σ_0 и p от технологических параметров получения пленок оксида олова. Так, приведенная на рис.2 характерная зависимость σ_0 и p от T_{sub} показывает, что наиболее резкое изменение свойств образцов наступает при повышении T_{sub} выше 300 °C.

Как нами было показано ранее [4] в ходе структурных исследований, именно при таких температурах происходит переход механизма конденсации пленок SnO_2 от "пар-аморфное тело" к "пар-кристалл". Поэтому, по видимому, проводимый нами последующий стабилизирующий отжиг на воздухе пленок SnO_2 оказывается недостаточным для полной

кристаллизации во всем объеме. С нашей точки зрения, сохраняющаяся незавершенность структурной релаксации обусловлена относительно высокой устойчивостью метастабильного структурного и субструктурного состояния в таких пленках.

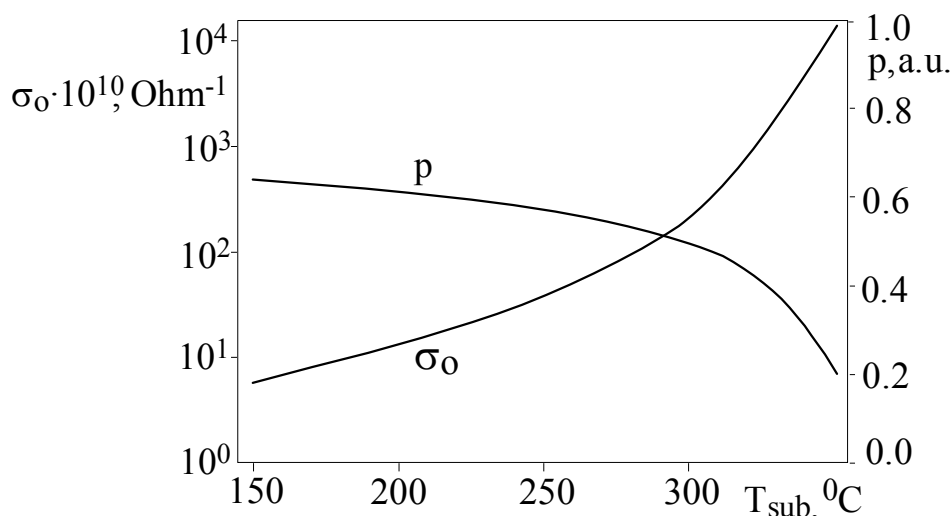


Рис. 2. Влияние температуры подложки T_{sub} на начальную электропроводность σ_0 и параметр p для пленок SnO_2 ($h = 300$ нм, $C_{O_2} = 20\%$)

При исследовании влияния содержания кислорода в распыляющем газе на газочувствительные свойства получаемых пленок диоксида олова необходимо учитывать зависимость скорости распыления от концентрации кислорода в составе рабочего газа. Согласно литературным данным [5] повышение C_{O_2} способствует кристаллизации конденсируемых пленок диоксида олова и улучшает их стехиометрию. С другой стороны, при получении пленок методом магнетронного распыления повышение C_{O_2} уменьшает скорость роста пленки оксида цинка, в результате чего в осажденных пленках повышается концентрация примесей, поступающих из атмосферы распыляющего газа. Если такой примесью являются пары воды, это приводит к повышению критической толщины кристаллизации. При проведении рентгенодифрактометрических структурных исследований нами было установлено, что при температуре подложки 250°C при увеличении концентрации кислорода в распыляющем газе от 20% до 50% критическая толщина кристаллизации ($h_{кр}$) возрастает с 35 нм до 50 нм, а при увеличении C_{O_2} от 50% до $\approx 100\%$ $h_{кр}$ возрастает с 50 нм до 100 нм. Рассмотрим влияние C_{O_2} на газочувствительность образцов толщиной 50 нм, полученных при температуре подложки 250°C . При такой толщине в зависимости от концентрации кислорода образцы имели как кристаллическую, так и в аморфную структуру в исходном состоянии.

Было установлено, что рост C_{O_2} приводит к монотонному усилению их газочувствительных свойств за счет снижения исходной электропроводности проводимости пленок диоксида олова и увеличению параметра p (рис. 3) независимо от их исходного кристаллического состояния. С нашей точки зрения это обусловлено следующими двумя физическими механизмами влияния последующего отжига при температуре 500°C на протяжении 10 часов на кристаллическую структуру пленок диоксида олова. Для кристаллических пленок SnO_2 , формирование которых происходило при концентрации кислорода в составе распыляющего газа менее 50% , увеличение C_{O_2} из-за уменьшения скорости роста увеличивает концентрацию сорбированных из атмосферы распыляющего газа на поверхности растущих кристаллитов посторонних атомов и молекул (например, паров воды). Это препятствует увеличению размеров кристаллитов в результате рекристаллизации, которая может наблюдаться в процессе последующего высокотемпературного отжига. Рост степени развитости зернограницной поверхности при уменьшении размеров зерен приводит к повышению их газочувствительности из-за

возрастания вероятности сорбирования молекул газа. Пленки диоксида олова, полученные при C_{O_2} более 50 % имели аморфную структуру в исходном состоянии. Такая структура обладает еще большими (по сравнению с закристаллизовавшимся в процессе роста пленками диоксида олова) возможностями по сорбированию атомов и молекул, препятствующих рекристаллизации пленок диоксида олова в процессе последующего отжига. Это обусловлено тем, что аморфные пленки содержат огромное количество пор и каналов между аморфными глобулами. Поэтому, кристаллизация аморфных пленок диоксида олова во время отжига на воздухе приводит к формированию мелкокристаллической структуры, обладающей высокой газочувствительностью.

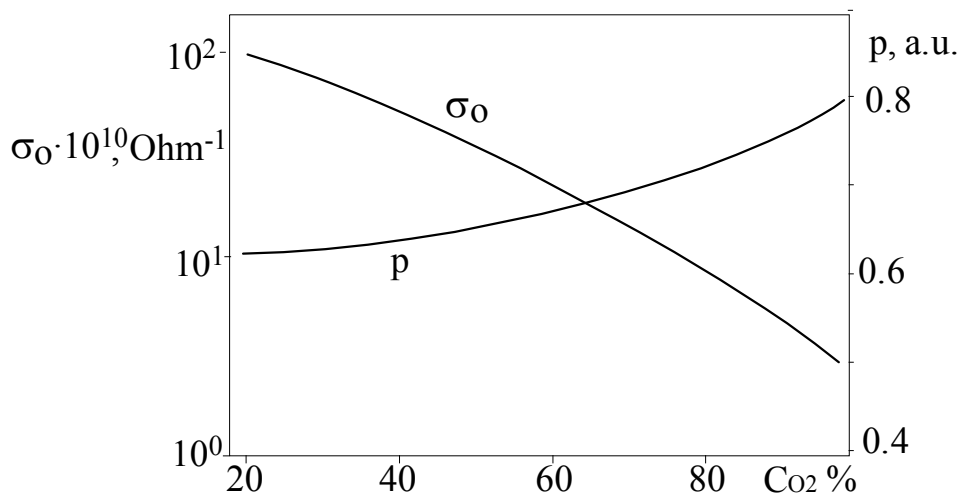


Рис. 3. Влияние концентрации кислорода в составе распыляющего газа C_{O_2} на начальную электропроводимость σ_0 и параметр p для пленок SnO_2 ($h=50$ нм, $T_{\text{sub}}=250$ °C)

Было установлено, что влияние толщины пленочных образцов SnO_2 на их газочувствительные свойства также зависит от их исходной кристаллической структуры. Для пленок диоксида олова, имеющих исходную аморфную структуру и кристаллизующихся в процессе стабилизирующего отжига на воздухе, характерно увеличение поверхностной электропроводности с ростом толщины слоя. При этом происходит незначительное увеличение параметра p . Так, например, с изменением толщины слоя диоксида олова от 20 нм до 90 нм для пленок, полученных при $T_{\text{п}} = 250^\circ\text{C}$ в атмосфере чистого кислорода, параметр p возрастает с 0,6 до 0,7 (рис. 4). Для пленок, кристаллизация которых происходит в процессе их роста, также характерно увеличение поверхностной проводимости с ростом толщины слоя. Но в отличие от предыдущего случая с ростом толщины происходит уменьшение параметра p . По всей видимости, рост толщины пленок сопровождается укрупнением зерна, приводящим к ухудшению ее газочувствительности.

Было установлено, что для пленок толщина которых близких к критической толщине кристаллизации $h_{\text{кр}}$ наблюдаться резкий рост разброс значений σ_0 и p , что отмечено на рис. 4 заштрихованной областью. Мы считаем, что при таких толщинах может проходить взрывная кристаллизации части пленочного образца в процессе роста. Явление взрывной кристаллизации, инициированное размерным фактором [6] и включающее в себя элемент случайности обуславливает большой разброс электрических свойств слоев диоксида олова.

Выводы

Установлено, что для получения газочувствительных пленок диоксида олова технологический процесс помимо магнетронного распыления должен включать последующий отжиг при температуре 500 °C, на протяжении 10 часов. Было экспериментально доказано, что газочувствительность пленок диоксида олова увеличивается при росте концентрации кислорода, снижении температуры подложки и уменьшение толщины слоя.

Предложен физический механизм, описывающий направление оптимизации технологических параметров магнетронного распыления для увеличения газочувствительности пленок диоксида олова, согласно которому до отжига необходимо формировать пленки с аморфной структурой, поскольку их последующий отжиг обеспечивает получение мелкокристаллических структур с размерами областей когерентного рассеяния соответствующими размеру образованных в процессе роста этих пленок мельчайших аморфных частиц. Развитая зернограничная поверхность таких пленок резко увеличивает вероятность сорбирования анализируемых газообразных примесей.

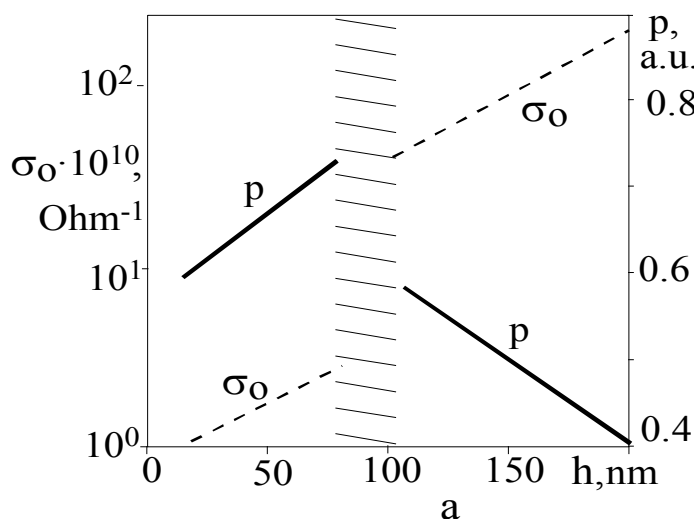


Рис. 4. Влияние толщины слоя h на σ_0 и R_H пленок SnO_2 ($C_{\text{O}_2} = 50\%$, $T_{\text{sub}} = 250^\circ\text{C}$)

Список использованной литературы

1. Sanjines R. Hall effect measurements in SnO_x film sensors exposed to reducing and oxidizing gases / R. Sanjines, V. Demarne, F. Levi // *Thin Solid Films*. – 1990. – Vol. 193/194. – P. 935–942.
2. Chang J. F. The effects of thickness and operation temperature on $\text{ZnO}:\text{Al}$ thin film CO gas sensor / J. F. Chang, H. H. Kuo, I. C. Leu, M. H. Hon // *Sensors and Actuators B: Chemica*. – 2002. – Vol. 84, N 2–3. – P. 258–264.
3. Mirzaee M. Surface statistical properties of ZnO thin films produced by magnetron sputtering at different rates / M. Mirzaee, A. Zendehtnam, S. Miri // *Scientia Iranica*. – 2013. – Vol. 20, N 3. – P. 1071–1075.
4. Sokol E. I. Crystal Structure of Nanoscale Tin Dioxide Films Produced by Magnetron Sputtering 27 / E. I. Sokol, O. V. Pirohov, N. P. Klochko, V. A. Novikov, G. S. Khrypunov, K. S. Klepikova, // *Conference Proceedings IEEE 33rd International Scientific Conference Electronics and Nanotechnology, ELNANO 2014*. – 2014. – P. 27–31.
5. Uen T. M. Preparation and characterization of some tin oxide films / T. M. Uen, K. F. Huang, M. S. Chen, Y. S. Gou // *Thin Solid Films*. – 1988. – V. 158. – N 1. – P. 69–80.
6. Комник Ю. Ф. Физика металлических пленок: Размерные и структурные эффекты. М.: Атомиздат, 1979. – 264 с.

References

1. Sanjines, R., & Demarne, V., Levi, F. (1990), Hall effect measurements in SnO_x film sensors exposed to reducing and oxidizing gases, *Thin Solid Films*, Vol. 193/194, P. 935–942.
2. Chang, J. F., & Kuo, H. H., Leu, I. C., Hon, M. H. (2002), The effects of thickness and operation temperature on $\text{ZnO}:\text{Al}$ thin film CO gas sensor, *Sensors and Actuators B: Chemica*, Vol. 84, no. 2–3, P. 258–264.
3. Mirzaee, M., & Zendehtnam, A., Miri, S. (2013), Surface statistical properties of ZnO thin films produced by magnetron sputtering at different rates, *Scientia Iranica*, Vol. 20, no. 3, P. 1071–1075.
4. Sokol, E. I., & Pirohov, O. V., Klochko, N. P., Novikov, V. A., Khrypunov, G. S., Klepikova, K. S (2014), Crystal Structure of Nanoscale Tin Dioxide Films Produced by Magnetron Sputtering, *Conference Proceedings IEEE 33rd International Scientific Conference Electronics and Nanotechnology, ELNANO 2014*, –P. 27–31.
5. Uen, T. M., & Huang, K. F., Chen, M. S., Gou, Y.S. (1988), Preparation and characterization of some tin oxide films *Thin Solid Films*, V.158, no.1, P. 69–80.
6. Komnik, Y. F.(1979), Physics of metal films: Dimensional and structural effects [Fizika metallicheskih plenok: Razmernyye i strukturnyye efekty], *Atomizdat*, 264 p.

Поступила в редакцию 20.07 2014 г.